

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

① **BLACK BORDERS**

- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS

② **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**

- GRAY SCALE DOCUMENTS

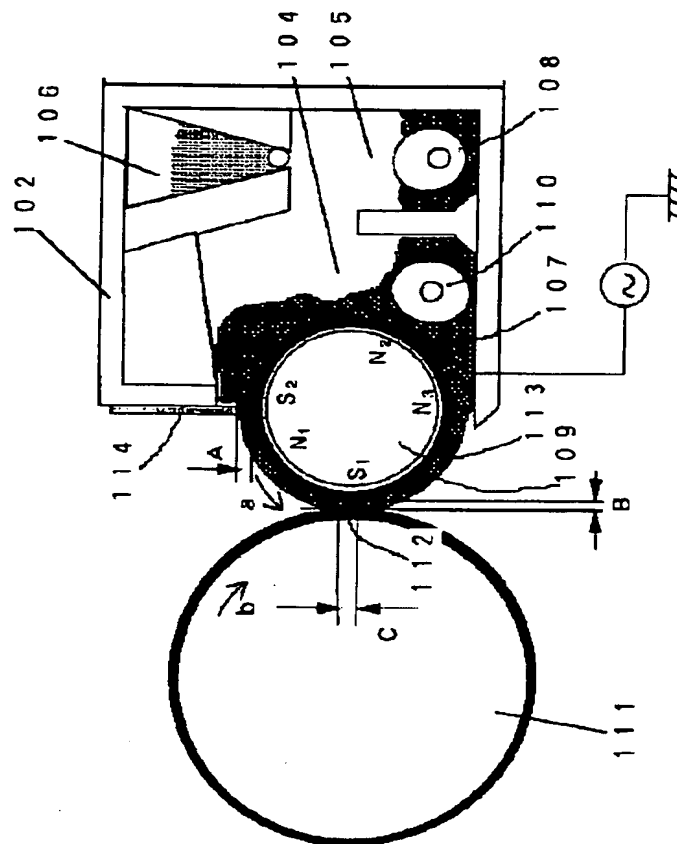
**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2002207309  
PUBLICATION DATE : 26-07-02  
  
APPLICATION DATE : 10-01-01  
APPLICATION NUMBER : 2001002348  
  
APPLICANT : CANON INC;  
  
INVENTOR : AYAKI YASUKAZU;  
  
INT.CL. : G03G 9/08 G03G 9/087 G03G 9/10  
G03G 9/113 G03G 15/06 G03G 15/09  
  
TITLE : IMAGE FORMING METHOD



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an image forming method whereby a high quality image having excellent gradation can be obtained and high transfer efficiency can be ensured even in a high light area.

SOLUTION: In the method for forming an image by forming on a developing sleeve (developer carrier) 109 a magnetic brush of developer 107 containing at least toner and carrier, by developing an electrostatic latent image, formed on the photoreceptor drum (image carrier) 111, by the use of toner, and by transferring the toner onto a recording medium, the volume average particle diameter of the toner is 2 to 6  $\mu\text{m}$ , and a ratio ( $D_v/D_n$ ) between the volume average particle diameter ( $D_v$ ) and number average particle diameter ( $D_n$ ) is 1.00 to 1.20. In addition, the photoreceptor drum 111 is an electrophotographic photoreceptor and a dot distribution electrostatic latent image is formed by exposing the photoreceptor drum 111 with a flux of light modulated by a signal whose pulse width is modulated in accordance with the density of the recorded image.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-207309  
(P2002-207309A)

(43) 公開日 平成14年7月26日 (2002.7.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ページ数 (参考)
G 0 3 G	9/08	G 0 3 G	9/08
	9/087		9/10
	9/10		15/06
	9/113		15/09
15/06	1 0 1		9/08
			3 8 4
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-2348 (P2001-2348)

(22) 出願日 平成13年1月10日 (2001.1.10)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 板橋 仁

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72) 発明者 綾木 保和

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(74) 代理人 100092853

弁理士 山下 亮一

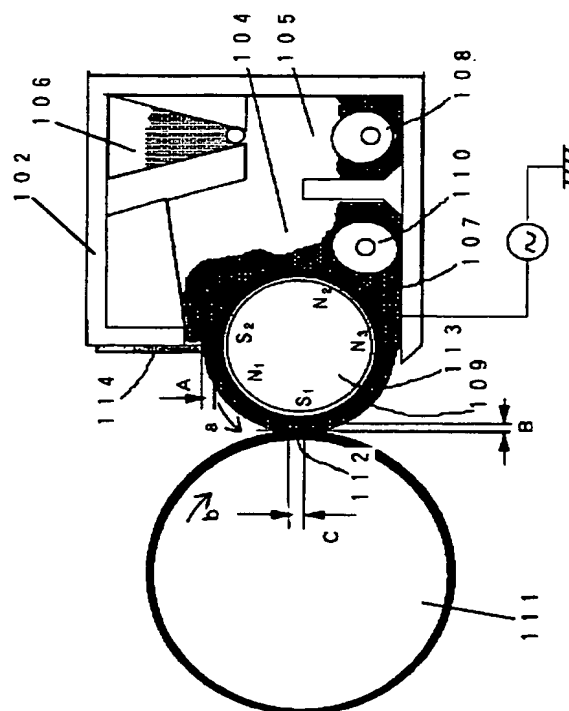
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成方法

(57) 【要約】

【目的】 階調性の優れた高画質画像を得ることができるとともに、ハイライト部においても高い転写効率を得ることができる画像形成方法を提供すること。

【構成】 少なくともトナーとキャリアを含む現像剤107が現像スリーブ(現像剤担持体)109上に磁気ブラシを形成し、感光ドラム(像担持体)111上に形成された静電潜像をトナーによって顕像化し、記録媒体上にトナーを転写する画像形成方法において、トナーの体積平均粒径が $2\sim 6\mu\text{m}$ であり、且つ、体積平均粒径( $D_v$ )と個数平均粒径( $D_n$ )との比( $D_v/D_n$ )が $1.00\sim 1.20$ であり、感光ドラム111は電子写真感光体であり、被記録画像の濃淡に対応してパルス幅変調された信号により変調された光束で感光ドラム111を露光してドット分布静電潜像を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともトナーとキャリアを含む現像剤が現像剤担持体上に磁気ブラシを形成し、像担持体上に形成された静電潜像をトナーによって顕像化し、記録媒体上にトナーを転写する画像形成方法において、

トナーの体積平均粒径が $2\sim 6\mu\text{m}$ であり、且つ、体積平均粒径( $D_v$ )と個数平均粒径( $D_n$ )との比( $D_v/D_n$ )が $1.00\sim 1.20$ であり、像担持体は電子写真感光体であり、被記録画像の濃淡に対応してパルス幅変調された信号により変調された光束で前記電子写真感光体を露光してドット分布静電潜像を形成することを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 トナーは、単量体は溶解し単量体の重合物は溶解しない親水性溶剤中で重合されることを特徴とする請求項1記載の画像形成方法。

【請求項3】 キャリアは磁性キャリアであり、粒径が $10\sim 50\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1又は2記載の画像形成方法。

【請求項4】 キャリアは樹脂被覆キャリアであることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の画像形成方法。

【請求項5】 前記現像剤担持体に振動バイアス電圧を印加することを特徴とする請求項1～4の何れかに記載の画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、少なくともトナーとキャリアを含む現像剤を用いて静電潜像を現像して得られる現像像を記録媒体上に転写する画像形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】被記録画像信号に対応して変調されたレーザービームにより電子写真感光体を走査露光し、ドット分布静電潜像を形成する画像形成方法が知られている。その中でも、レーザーの駆動パルス電流の幅(即ち、継続時間)を被記録画像の濃淡に対応して変調する所謂パルス幅変調(PWM)法は、高記録密度或は高解像度及び高い階調性を得ることができるものである。

【0003】一方、現像剤のサイドから高解像度を狙う方向性としてトナーの小粒径化或はキャリアの低磁気力化等の方法が知られている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】高画質化を達成する手段としてのトナーの小粒径化は、通常の粉砕型の樹脂トナーでは限界がある。それは、製造上の問題と性能上の問題の2点からくるものである。

【0005】製造上の問題としては、通常の粉砕トナーは製造工程に分級操作が含まれ、トナーの小粒径化に連れて分級効率の急激な低下或は分級条件の高精度化が要求されてくる。

【0006】又、性能上の問題としては、従来の粉砕トナーの粒度分布では平均粒径よりも小粒径側のトナー(微粉)が多数存在するため、トナーのハンドリング(クリーニング等)が難しくなることが挙げられる。

【0007】更に、PWM法を用いてドット分布静電潜像を感光体に形成し、2成分現像剤の磁気ブラシを感光体に対向させて反転現像させた場合、記録紙上のハイライト部の階調性が得られにくいことが分かった。この原因について検討を行ったところ、以下のことが分かった。

【0008】即ち、通常ドット分布潜像により低濃度部の潜像を形成する場合、ミクロに見ると感光体上の潜像はアナログ潜像のようなブロードな潜像ではなく、局所的なドット状潜像の2次元分布となっている。そして、低い濃度を再現しようとするドット状潜像がなまり、最大コントラスト $V_0$ (非露光部電位とドット状潜像内の絶対値で最小の電位の差)が徐々に小さくなってしまふ。例えば、反射濃度0.2程度の画像を再現しようすると、そのときのドット状潜像の $V_0$ は $150\text{V}\sim 200\text{V}$ 程度となってしまふ。

【0009】一方、感光体の光露光部にトナーを付着させる反転現像の場合、かぶりを防止するために振動現像バイアス電位のDC電圧成分が非露光部(非画像部)の表面電位よりも絶対値で $100\text{V}\sim 200\text{V}$ 低く設定されているため、 $V_0$ が $150\text{V}\sim 200\text{V}$ の場合のドット状潜像の光露光部の電位と現像バイアスのDC電圧成分との電位差 $V_{\text{cont}}$ が $0\sim 50\text{V}$ となってしまふ。これはトナーが感光体側に付くか現像剤担持体側に残留するかで非常に不安定なコントラストであり、この領域では特に帯電量の高いトナーが選択的に感光体上に現像される。

【0010】通常の粒度分布を持つトナーでは、帯電量の高いトナーは粒径が小さいもの(微粉)が多く、現像のコントラストによって現像されるトナー粒度分布に差が生じることが分かっている。

【0011】PWM法による現像方法は画像階調性に優れていることは前述したが、これは現像に関する画像階調性であり、感光体上でのトナー像は高精細な画像が従来から得られている。

【0012】しかし、トナー粒径が小さくなると転写紙上のハイライト部の階調性が次第に得られなくなり、感光体に付着したトナー像の転写が困難になっていることが分かった。これは、トナー粒径と感光体との付着力に起因している。一般にトナーが転写されるには、感光体と転写紙との間に作用する電位差によるクーロン力がトナーと感光体との鏡像力或は分子間力等の合力に打ち勝つ必要がある。

【0013】しかし、トナーの粒径が小さくなると、クーロン力に対する分子間力の比がアップすることが分かっており、それが転写効率を著しく低下させている原因

であると考えられる。

【0014】本発明は上記問題に鑑みて成されたもので、その目的とする処は、階調性の優れた高画質画像を得ることができるとともに、ハイライト部においても高い転写効率を得ることができる画像形成方法を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明は、少なくともトナーとキャリアを含む現像剤が現像剤担持体上に磁気ブラシを形成し、像担持体上に形成された静電潜像をトナーによって顕像化し、記録媒体上にトナーを転写する画像形成方法において、トナーの体積平均粒径が $2\sim 6\mu\text{m}$ であり、且つ、体積平均粒径( $D_v$ )と個数平均粒径( $D_n$ )との比( $D_v/D_n$ )が $1.00\sim 1.20$ であり、像担持体は電子写真感光体であり、被記録画像の濃淡に対応してパルス幅変調された信号により変調された光束で前記電子写真感光体を露光してドット分布静電潜像を形成することを特徴とする。

【0016】以上手段を用い画像出しを行ったところ、階調性の良い画像が得られることが分かった。本発明者等がこの結果について詳細な検討を行ったところ、以下のことが分かった。

【0017】即ち、PWM方式の画像形成方法において、画像階調性を得るためには帯電量分布がブロードであることが必要である。これは、ハイライト部において静電潜像電位分布は井戸型ではなく、ガウス分布を示し、比較的帯電量の大きなトナーを選択的に現像するからであり、ハイライト部の階調性を出すためには帯電量の大きなものから小さなものまでの広い分布が必要となる。

【0018】通常のトナーでは帯電量が高いものは粒径が小さなものが多く、高画質化を達成する手段としてトナー平均粒径を $2\sim 6\mu\text{m}$ の微粒径トナーとした場合、通常の粒度分布では平均粒径よりも微粒径側のトナーと静電潜像担持体との分子間力による引力によって転写性が著しく悪化し、PWM法の特徴である階調性が得られなくなる。これは、転写を妨げると考えられる分子間力が転写のドライビングフォースとなる静電気力よりも優位となり、転写が困難となり易いからである。

【0019】本発明で用いられる微粒子トナーは、粒度分布がシャープであることにより粒径に依存して転写を妨げると考えられる分子間力をほぼ一定とすることができ、転写性をアップしている。又、粒子の帯電量は粒径の $1\sim 2$ 乗に反比例しており、微粒子化に連れて帯電量は急増するため、平均粒径を $2\sim 6\mu\text{m}$ とすると、転写性を保ちつつ帯電量をブロード化することができる。

【0020】以上のように、PWM法と粒度分布のシャープな微粒子トナーを組み合わせることにより、微粒径トナーによる微小ドット再現性(高画質化)と、粒度選

択性のない現像による転写紙上ハイライト部の再現性(高階調性)とを両立した高画質画像を得ることができ

る。

【0021】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を添付図面に基づいて説明する。

【0022】本発明方法に使用されるトナー粒径は、体積平均粒径で $2\sim 6\mu\text{m}$ である。粒径が $2\mu\text{m}$ より小さいと通常のクリーニング方式では感光ドラム上に付着したトナーを除去することが困難となって画像汚れの原因となる。又、感光ドラム上の微小ドットを形成するには粒径が $6\mu\text{m}$ を超えてしまうとドット形状がいびつとなり十分な高画質を得ることができない。

【0023】又、本発明方法に使用できるトナーの体積平均粒径と個数平均粒径との比( $D_v/D_n$ )：粒度分布指数と定義する)は $1.00\sim 1.20$ である。粒度分布指数が $1.00$ であると、粒度分布は完全に単分散であるといえることができる。粒度分布指数が $1.20$ を超えると粒径分布がブロードとなり、ハイライト部の画像領域に選択的に微粒子側のトナーが付着し、転写性が低下し、延ては画像階調性の低下を引き起こす。

【0024】本発明方法に使用できるトナーは、単量体は溶解し、単量体の重合物は溶解しない親水性溶剤中で重合されることにより作製される。

【0025】本発明方法に使用されるトナーを重合する際に使用できるモノマーとしては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $p$ -メトキシスチレン、 $p$ -フェニルスチレン、 $p$ -クロルスチレン等のスチレン及びその誘導体、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のエチレン不飽和モノオレフィン類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸 $n$ -ブチル、メタクリル酸イソブチル等の $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 $n$ -ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 $n$ -オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸 $2$ -エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸 $2$ -クロルエチル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル類等が挙げられる。これらのモノマーを単独或は混合して用いることができる。

【0026】本発明方法に使用されるトナーを重合する際使用できる分散剤としては、種々の高分子化合物、共重合体が挙げられる。斯かる重合体としては、具体的には例えばポリスチレン、ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレン-アクリル酸エステル共重合体、ヒドロキシスチレン-ビニルエーテル若しくはビニルエステルの共重合体、ポリメチルメタクリレート、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、スチレン-アクリル共重合体、ビニルエーテル共重合体、具

体的には例えばポリメチルビニルエーテル、ポリエチルビニルエーテル、ポリブチルビニルエーテル、ポリイソブチルビニルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリ酢酸ビニル、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル、ポリビニルアセタール、セルロース、酢酸セルロース、硝酸セルロース、アルキル化セルロース、ヒドロキシアルキル化セルロース、具体的にはヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、飽和アルキルポリエステル樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール、ポリカーボネート樹脂、若しくはそれらの混合物、或は上述の高分子化合物を形成する単量体を任意の比率で使用して形成可能な共重合体を挙げることができ、好適には反応溶媒に良好に溶解し、且つ、生成する高分子化合物とは親和性の無いものを挙げることができる。

【0027】本発明方法に使用されるトナーを重合する際使用できる開始剤としては、公知の重合開始剤を挙げることができる。具体的には、例えば2, 2-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系化合物、ベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド等の過酸化化合物、アルカリ金属、金属水酸化物、グリニャール試薬等の求核試薬、プロトン酸、ハロゲン化金属、安定カルボニウムイオン等が挙げられる。重合開始剤の濃度は単量体に対して0. 1~20重量%が好ましく、より好ましくは0. 1~10重量%である。

【0028】本発明方法に使用されるトナーを重合する際使用できる連鎖移動剤としては公知の連鎖移動剤を挙げることができる。

【0029】本発明方法に使用されるトナーを重合する際使用できる着色剤としては、具体的にはカーボンブラックの他、有機着色料、具体的には例えばC. I. ダイレクトレッド1、C. I. ベーシックレッド1、C. I. モーダントレッド30、C. I. ダイレクトブルー1、C. I. ダイレクトブルー2、C. I. アシッドブルー15、C. I. ベーシックブルー3、C. I. ベーシックブルー5、C. I. モーダントブルー7、C. I. ダイレクトグリーン6、C. I. ベーシックグリーン4、C. I. ベーシックグリーン6等の染料、カドミウムイエロー、ミネラルファーストイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ、モリブデンオレンジGTR、ベンジジンオレンジG、カドミウムレッド4R、ウォッチングレッドカルシウム塩、ブリリアントカーミン3B、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、キナクリドン、ローダミンレーキ、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、ピグメントグリーンB、マカライトグ

リーンレーキ、ファイナルイエローグリーンG等の顔料等をを挙げることができる。

【0030】本発明方法に使用される反応溶媒としては、重合生成物が重合の進行に伴って析出してくる物が使用され、具体的には例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、ターシャリーブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、イソペンチルアルコール、ターシャリーペンチルアルコール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチルブタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、2-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール等の直鎖若しくは分枝鎖の脂肪族アルコール類、ペンタン、2-メチルブタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、2-メチルペンタン、2, 2-ジメチルブタン、2, 3-ジメチルブタン、ヘプタン、n-オクタン、イゾオクタン、2, 2, 3-トリメチルペンタン、デカン、ノナン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、p-メンタン、ビスシクロヘキシル等の脂肪族炭化水素の他、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、エーテル類、脂肪酸類、エステル類、含硫黄化合物類及びそれらの混合物を挙げることができる。

【0031】本発明のトナーの帯電性を制御する目的で荷電制御剤を添加することができる。荷電制御剤としては正荷電制御剤若しくは負荷電制御剤の何れのものであっても利用できるが、具体的には例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、四級アンモニウム塩、アミン系或はイミン系化合物及び重合体、サリチル酸、或はアルキルサリチル酸の金属化合物、含金モノアゾ系染料、カルボン酸或はスルホン酸官能基を有する重合体、ニトロフミン等のフミン酸及び塩類等を挙げることができる。

【0032】本発明方法に使用されるトナーにおいては、流動性向上、画質向上、或は感光体の傷つき防止等の種々の目的のために公知の表面改質剤を外添しても良い。例えば、フッ化ビニリデン微粉末、ポリテトラフルオロエチレン微粉末等の樹脂微粉末、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸鉛等の脂肪酸金属塩、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛等の金属酸化物、湿式製法シリカ、乾式製法シリカ等の微粉末シリカ或はそれらのシリカにシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコンオイル等で表面処理を施したもの等が挙げられる。

【0033】本発明方法に使用される微粒子トナーを形成する際には、反応の進行に伴い微粒子が生成される。得られた微粒子は反応溶媒若しくはその他の好適な溶媒によって繰り返し洗浄されるが、その際、洗浄効率を向

上するために遠心分離機等の分離手段を使用することもできる。洗浄の後、得られたトナーを汙別、乾燥、解砕することによって微粒子を得、適宜所定の添加剤を添加して本発明方法に使用されるトナーを得ることができる。この際、分離、乾燥手段として、スプレードライ等の噴霧法を使用することもできる。

【0034】本発明方法に用いられるキャリアには公知なものが使用できるが、粒径は個数平均粒径で $10\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ が好ましい。粒径が $10\mu\text{m}$ 未満であるとキャリアが感光体へ現像されてしまうといったキャリア付着現象が生じ易い。又、粒径が $50\mu\text{m}$ を超えると微粒子トナーを1対1に十分摩擦帯電させるための表面積が得られず、未帯電、或は反極性の帯電等が起こり、画像かぶり等の不具合が生じることがある。

【0035】更に、本発明方法に使用できるキャリアのコア材は、鉄、ニッケル、コバルト等の磁性体金属及びそれらの合金或は希土類を含有する合金類、ヘマタイト、マグネタイト、マンガン-亜鉛系フェライト、ニッケル-亜鉛系フェライト、マンガン-マグネシウム系フェライト、リチウム系フェライト等ソフトフェライト、銅-亜鉛系フェライト等の鉄系酸化物及びそれらの混合物を挙げることができる。更に又、その他の鉄系合金、例えば鉄-シリコン系、鉄-アルミニウム系、鉄-シリコン-アルミニウム系、パーマロイ合金等を用いることができる。好ましくは、フェライトであって、該フェライト粒子が周期律表IA、IIA、IIIA、IVA、VA、VIA、IB、IIB、IVB、VB、VIB、VII B、VIIIB族の中から選ばれる元素を少なくとも1種類以上含有しており、且つ、その他の元素の含有量が1質量%未満であるキャリアを用いることができる。上記キャリアは、焼結法、アトマイズ法等の製造方法によって製造が可能であり、必要に応じて磁性体粒径分布をシャープにして造粒したり、焼結温度、昇温速度、加熱保持時間等をコントロールすることにより所望の磁気特性を有するキャリアコアを製造することができる。

【0036】更に、本発明方法に最も好ましく使用できるコアとしては、樹脂中に磁性体を分散して成る磁性体分散型樹脂キャリアがある。本発明方法のように小粒径トナーを用いた系では、個々のトナーに十分な帯電を与えるにはキャリアの比表面積を大きくする必要が生じる。磁性体分散型樹脂キャリアは製造方法によっては小粒径キャリアが作製でき、本発明にはより好ましい形態となる。磁性体分散型キャリアに用いられる磁性材料としては、例えば鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性金属、フェライト、マグネタイト、ヘマタイト等の鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性を示す元素を含む合金或は化合物等を挙げることができる。

【0037】本発明方法に使用されるキャリアを製造する方法としては、直接モノマーと磁性鉄化合物、非磁性金属酸化物を混合、重合してキャリアコアを得る方法を

挙げることができる。一般の懸濁重合法を用いることもできるが、分散剤として疎水化された磁性粉を利用する重合法によってより好ましく製造することができる。このとき、重合に用いられるモノマーとしては、一般の熱可塑性樹脂を用いても良いが、より好ましくはフェノール類とアルデヒド類が用いられる。具体的に硬化系フェノール樹脂を用いたキャリアコアの製造方法としては、水性媒体中でフェノール類とアルデヒド類を塩基性触媒の存在下で前述した磁性鉄化合物、非磁性金属酸化物及び分散安定剤等を入れ、重合して複合体粒子を得る。ここで、使用されるフェノール類としては、フェノールの他、*m*-クレゾール、*p*-tert-ブチルフェノール、*o*-プロピルフェノール、レゾールシノール、ビスフェノールA等のアルキルフェノール類等を好ましく使用できるが、中でもフェノールが造粒性、コスト等の点からより好ましく用いることができる。

【0038】又、本発明の磁性体分散型キャリアコアをより好ましく製造する方法としては、キャリアコアの強度をアップさせたり、コート樹脂をより良好にコートするためにバインダーを架橋させて用いるのが良い。例えば、混練粉砕型では溶融混練時に架橋成分を添加し、混練時に架橋させ、或は直接重合型では重合時に樹脂を架橋させてコアを得、或は架橋成分を入れたモノマーを使用する等の方法を挙げることができる。

【0039】本発明方法に使用するキャリアはコア材のまま使用することもできるが、トナーの帯電量に合わせて適当なコート樹脂をコートすることによって得ることもできる。本発明方法に使用されるコート材のコート量は、0.5重量%～10重量%の範囲であり、更には0.6重量%～5重量%の範囲であることが最も好適である。

【0040】コート量が0.5重量%未満ではキャリアコア材を十分にコートすることが困難となり、コート樹脂によるトナー帯電量の制御が十分に発揮できない。又、15重量%を超えると、樹脂コート量が多過ぎるために比抵抗は所望の範囲とすることができ、流動性が低下したり、多数枚の複写による耐久画像特性が劣化する等の点で好ましくはない。

【0041】本発明方法に使用できるコート樹脂としては、絶縁性樹脂を好適に使用することができる。ここで、使用される絶縁性樹脂としては熱可塑性の樹脂であっても熱硬化性樹脂であっても良く、具体的には例えば熱可塑性の樹脂としてはポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、スチレン-アクリル酸共重合体等のアクリル樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル、酢酸ビニル、ポリフッ化ビニリデン樹脂、フルオロカーボン樹脂、パーフロロカーボン樹脂、溶剤可溶性パーフロロカーボン樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、石油樹脂、セルロース、酢酸セルロー

ス、硝酸セルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース誘導体、ノボラック樹脂、低分子量ポリエチレン、飽和アルキルポリエステル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアリレート等の芳香族ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂を挙げることができる。

【0042】又、斯かる硬化性樹脂としては、具体的には例えばフェノール樹脂、変性フェノール樹脂、マレイン樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、具体的には例えば無水マレイン酸、テレフタル酸・多価アルコールの重縮合によって得られる不飽和ポリエステル、尿素樹脂、メラミン樹脂、尿素・メラミン樹脂、キシレン樹脂、トルエン樹脂、グアナミン樹脂、メラミン・グアナミン樹脂、アセトグアナミン樹脂、グリフタール樹脂、フラン樹脂、シリコン樹脂、ポリイミド、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリウレタン樹脂等を挙げることができる。上述の樹脂は単独でも使用できるが、それぞれを混合して使用しても良い。又、熱可塑性樹脂に硬化剤等を混合し硬化させて使用することもできる。

【0043】本発明方法に使用されるコートキャリアを好ましく製造する方法としては、キャリアコア材を浮遊流動させながらコート樹脂溶液をスプレーし、コア材表面にコート膜を形成する方法とスプレードライ法が挙げられる。これらのコート方法は特に熱可塑性樹脂を用いた樹脂コアにコートする場合に好適である。

【0044】又、その他のコート方法として、剪断応力を加えながら溶媒を徐々に揮発させると等の他のコート方法によっても本発明の樹脂コートキャリアを製造することができる。斯かる方法としては、具体的にはコート樹脂のガラス転移点以上で溶媒揮発後に固着したキャリアを解砕する方法及び剪断応力を加えつつ被膜を硬化、解砕する方法によっても製造することができる。

【0045】以下に、本発明方法に使用するPWM法について説明する。

【0046】図3はパルス幅変調回路の1例を示す回路ブロック図、図4はパルス幅変調回路の動作を示すタイミングチャートである。

【0047】図3において、1は8ビットのデジタル画像信号をラッチするTTLラッチ回路、2はTTL論理レベルを高速ECL論理レベルに変換するレベル変換器、3はECL論理レベルをアナログ信号に変換するD/Aコンバータである。

【0048】4はPWM信号を発生するECLコンパレータ、5はECL論理レベルをTTL論理レベルに変換するレベル変換器、6はクロック信号2fを発振するク

ロック発振器、7はクロック信号2fに同期して略理想的三角波信号を発生する三角波発生器、8はクロック信号2fを1/2分周して画像クロック信号fを作成している1/2分周器である。これによりクロック信号2fは画像クロック信号fの2倍の周期を有していることとなる。尚、回路を高速動作させるために、随所にECL論理回路を配している。

【0049】斯かる構成から成る回路の動作を図4のタイミングチャートに従って説明する。

【0050】信号aはクロック信号2f、信号bは画像クロック信号fを示しており、図示のように画像信号と関係づけてある。又、三角波発生器7の内部においても、三角波信号のデューティ比を50%に保つため、クロック信号2fを一旦1/2分周してから三角波信号cを発生させている。更に、この三角波信号cはECLレベル(0〜1V)に変換されて三角波信号dになる。

【0051】一方、画像信号は00h(白)〜FFh(黒)まで例えば256階調レベルで変化する。尚、記号“h”は16進数表示を示している。そして、画像信号eは幾つかの画像信号値についてそれらをD/A変換したECL電圧レベルを示している。例えば、第1画素は最高濃度画素レベルのFFh、第2画素は中間調レベルの80h、第3画素は中間調レベルの40h、第4画素は中間調レベルの20hの各電圧を示している。コンパレータ4は三角波信号dと画像信号eを比較することにより、形成すべき画素濃度に応じたパルス幅(時間長)のPWM信号を発生する。低濃度画素に対応するパルス幅ほど狭くなる。

【0052】そして、このPWM信号は0V又は5VのTTLレベルに変換されてPWM信号fになり、レーザードライバ回路6に入力される。このようにして得られたPWM信号値に対応して1画素当たりの露光時間を変化させることにより1画素で256階調を得ることが可能となる。尚、図4のhは各駆動パルス幅に対応する感光体のレーザービーム露光面積形状を示す。各ドット潜像の面積形状もこの露光面積形状に略対応する。図4でa〜gの信号波形については横軸は時間であり、hについては横軸はビーム走査方向の距離である。

【0053】以下に本発明で使用する種々の測定方法を説明する。

【0054】本発明方法で使用するトナー粒径測定の実例を示す。純水100〜150mlに界面活性剤(アルキルベンゼンスルホン酸塩)を0.1〜5ml添加し、これに測定試料を2〜20mg添加する。試料を懸濁した電解液を超音波分散器で1〜3分間分散処理し、レーザースキャン粒度分布アナライザーCIS-100(GALAI社製)を用いて粒度分布等を測定する。本発明では0.5μm〜60μmの粒子を測定し、個数平均粒径(Dn)、体積平均粒径(Dv)をコンピュータ



処理により求めた。

【0055】本発明で使用したキャリア粒径の測定方法では、キャリアの粒径は、を光学顕微鏡によりランダムに300個以上抽出し、ニレコ社(株)製の画像処理解析装置Luzex3により水平方向フェレ径をもってキャリア粒径として測定され、個数平均粒径が算出された。

メタノール	90重量部
ポリビニルフェノール	5重量部
スチレン	25重量部
n-ブチルアクリレート	5重量部
アゾビスイソブチロニトリル	2重量部
銅フタロシアニン顔料	1.5重量部
ジ-tert-ブチルサリチル酸のクロム鉛塩	1.0重量部

上記材料を十分に攪拌して混合溶解させた後、温度計、攪拌装置、還流冷却器を取り付けて窒素置換した反応容器に入れ、窒素気流下で65℃に加熱して15時間反応させた。

【0059】得られた反応物を濾過し、濾物をメタノール希釈し十分に攪拌した後、これを再び濾過した。この操作を数回繰り返した。得られた濾物を真空乾燥機で十分に乾燥して重合体粒子を得た。

フェノール	10%
ホルムアルデヒド	6%
(ホルムアルデヒド約40%、メタノール約10%、残りは水)	
マグネタイト(粒径0.24μm)	36%
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	48%

上記材料と塩基性触媒として28%アンモニア水、重合安定化剤としてフッ化カルシウム、水をフラスコに入れ、攪拌、混合しながら40分間で85℃まで昇温・保持し、3時間反応・硬化させた。その後、30℃まで冷却し、0.5lの水を添加した後、上澄み液を除去し、沈殿物を水洗し、風乾した。次いで、これを減圧下(5mmHg以下)に50~60℃で乾燥し、マグネタイトとヘマタイトとをフェノール樹脂をバインダとして結合した球状のキャリアコアを得た。

【0063】得られたコア粒子の表面に熱硬化性のシリ(現像剤作製の比較例)

プロポキシ化ビスフェノールとフマル酸を縮合して得られたポリエステル樹脂	100重量部
銅フタロシアニン顔料	5重量部
	4重量部

これらを十分に備混合を行った後、熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて粒径約1~2mm程度に粗粉碎した。次いで、エアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。更に、得られた微粉碎物をエルボウジェット分級機を用いて分級し、負帯電性のシアン色の粉体を得た。

【0066】上記微粉体100重量部と疎水化処理した酸化チタン微粉体0.8重量部とをヘンシェルミキサーにより混合してシアントナーを調製した。このとき、体

【0056】以下に本発明を実施例をもって具体的に説明するが、本発明は実施例によって制限されるものではない。

【0057】<実施例>

(現像剤作製の実施例)トナーとしてシアントナーを用いる。

【0058】

【0060】上記微粉体100重量部と疎水化処理した酸化チタン微粉体1.2重量部とをヘンシェルミキサーにより混合し、負帯電性のシアントナーを調製した。このとき、体積平均粒径(Dv)が3.7μmで、Dv/Dnが1.08であった。

【0061】次に、キャリア作製方法を示す。

【0062】

コーン樹脂を以下の方法でコートした。

【0064】即ち、コート樹脂量が1重量%になるようトルエンを溶媒として10重量%のキャリアコート溶液を作製した。このコート溶液を剪断応力を連続して印加しつつ溶媒を揮発させてキャリアへのコートを行った。このコートキャリア粒子を250℃で1時間キュアし、解砕した後100メッシュの篩で分級してキャリア粒子を得た。得られたキャリア粒子の個数平均粒径は、0μmであった。

【0065】

積平均粒径(Dv)が3.9μmであり、Dv/Dnが1.42であった。

【0067】次に、キャリア作製方法を示す。

【0068】前記現像剤作製の実施例と同様にキャリアコアを作製し、コート樹脂がスチレンアクリル樹脂とフッ素樹脂を7:3でブレンドしたものをを用いる以外は現像剤作製の実施例と同様にコートを行った。

【0069】(実施例の検討結果)上記のようにして作製したトナーとキャリアをトナー濃度4.0重量%とな

る様に混合し、やよい振とう器により250rpmで2分間振とうさせて現像剤を得た。

【0070】トナーの帯電量分布はE-SPARTアナライザ（ホソカワミクロン（株）社製）により測定し、図1のような結果が得られた。図1の横軸はトナー比電荷（ $Q/M$ ）、縦軸は粒径であり、グラフ中の個々のドットがトナー1個に対応している。

【0071】実施例と比較例を比較すると、トナー帯電量分布は両者ともブロードであることが分かる。実施例のトナーの粒度分布は非常にシャープであるため、殆どのトナーが3.5 $\mu$ m付近に集中していることが分かる。

【0072】一方、比較例では粒度分布が広いために2 $\mu$ m以下の高い帯電量のトナーが多数存在していることが分かる。

【0073】この現像剤を現像器に入れ、キヤノン製フルカラーレーザー複写機CLC-500改造機により画像出しを行った。図5において、現像スリーブ109と現像剤規制部材114との距離を600 $\mu$ m、現像スリーブ109と静電潜像担持体との距離Bを500 $\mu$ mとした。このときの現像ニップは4.7mmであった。又、現像スリーブ109と感光ドラム111との周速比は1.75:1、現像条件は、交番電界2kV（ピーク間電圧）、周波数2kHzの矩形波であり、現像バイアス-470Vとなるように設定した。

【0074】更に、トナー現像コントラスト（ $V_{cont}$ ）350V、カブリ取り電圧（ $V_{back}$ ）100Vとした。又、感光ドラム111の一次帯電は-560Vとした。この現像条件で、感光ドラム111上のデジタル潜像を現像し、感光ドラム111上に現像された画像の観察と $V_{cont}$ に対する転写紙上のトナー濃度の測定を行った。

感光ドラム111に形成された未転写画像は実施例、比較例とも同程度のトナー量の付着が観察された。又、転写後の画像濃度は図2に示すような結果であった。実施例の現像剤は比較例に比べてハイライト部の画像再現性が優れており、低コントラスト部から濃度が立ち上がっており、ハイライト部の転写性が優れていることを示している。

【0075】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明によれば、トナーの微粒子化による高画質化と高転写効率の両立が図られ、階調性の高い高画質画像を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】現像剤中のトナー帯電量分布を示す図である。

【図2】転写紙上の画像濃度を示す図である。

【図3】PWM用回路の構成を示すブロック図である。

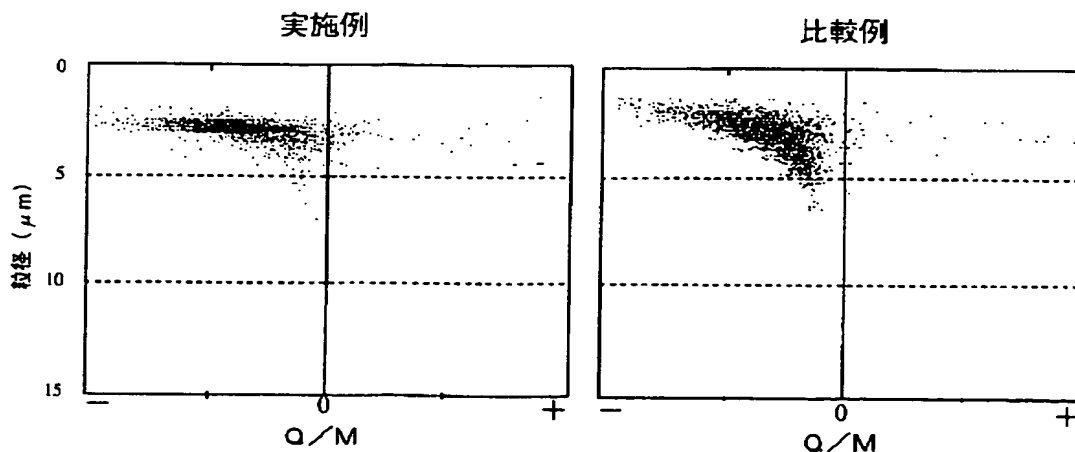
【図4】PWM法の信号波形を示す図である。

【図5】現像装置の断面図である。

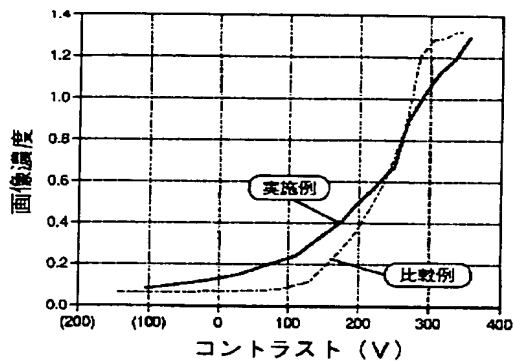
【符号の説明】

9	半導体レーザー
101	現像器
106	トナー貯蔵室
107	現像剤
108	攪拌スクリュウ
109	現像スリーブ
110	搬送スクリュウ
111	感光ドラム
112	現像部
113	磁石
114	現像剤規制部材

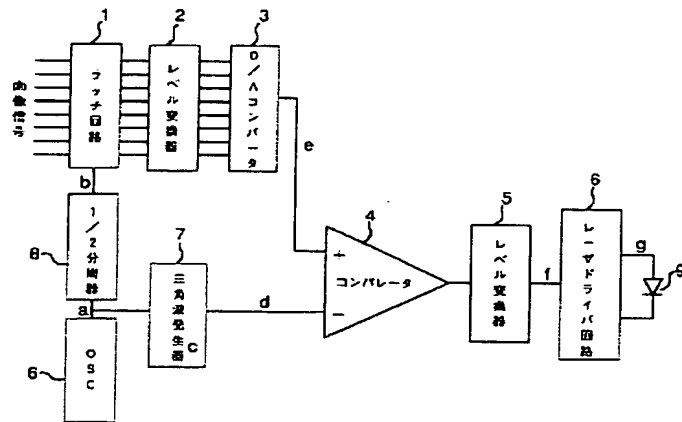
【図1】



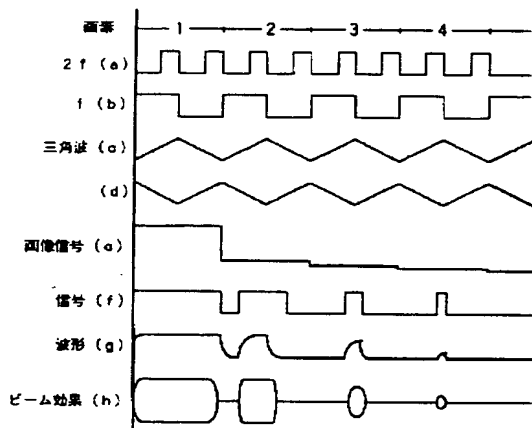
【図2】



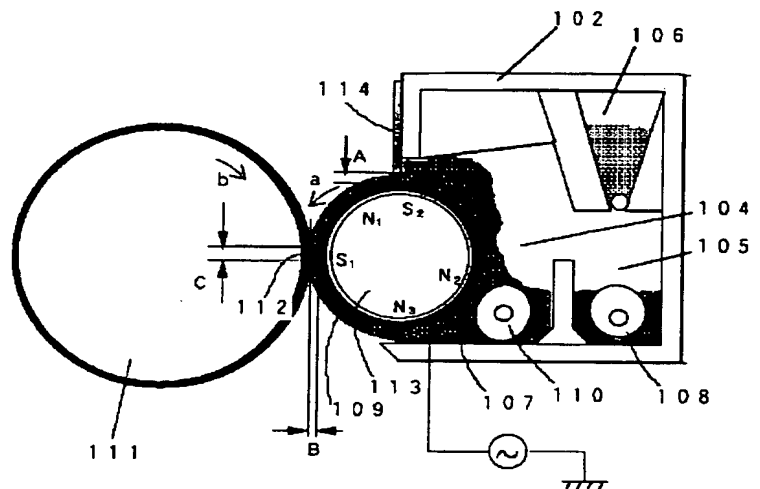
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

G03G 15/09

識別記号

FI

G03G 9/10

特マコード (参考)

351

Fターム(参考) 2H005 AB06 BA02 BA06 EA05 FA02  
2H031 AC08 BA05 BA08 BA09 CA10  
DA03  
2H073 AA01 BA03 BA13 BA43 CA03